

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-237104

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

---

(51)Int.Cl. H01C 7/02

---

(21)Application number : 2001-025949 (71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 01.02.2001 (72)Inventor : ISHIDA NOBUHIKO

---

(30)Priority

Priority number : 2000 497845 Priority date : 03.02.2000 Priority country : US  
2000 570749 15.05.2000

US

---

(54) PTC COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reusable PTC composite material which has a low room- temperature resistivity, a transition temperature of  $<200^{\circ}$  C, and a high heat resistance and causes large resistivity jumping at the transition temperature and a low power loss.

SOLUTION: This PTC composite material contains; (i) a matrix of a ceramic material having either one of a cristobalite crystal structure to which with the oxide of at least element selected from among Be, B, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, and W and a tridymite crystal structure, and (ii) a conductive phase containing at least one kind of metal, silicide, nitride, carbide, or boride and scattered through the matrix.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto,

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-237104

(P2001-237104A)

(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) Int.Cl.

H 0 1 C 7/02

識別記号

F I

H 0 1 C 7/02

キーワード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-25949 (P2001-25949)

(22) 出願日 平成13年2月1日 (2001.2.1)

(31) 優先権主張番号 09/497845

(32) 優先日 平成12年2月3日 (2000.2.3)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 09/570749

(32) 優先日 平成12年5月15日 (2000.5.15)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 00004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 石田 順彦

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 P T C複合材料

(57) 【要約】

【課題】 低い室温抵抗率、転移温度での大きな抵抗率ジャンプ、200℃未満の転移温度、高い耐熱性、および低い電力損失を有する再使用可能なP T C複合材料を提供する。

【解決手段】 (i) Be、B、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、およびWのうちの少なくとも一つの酸化物で添加されたクリストバライト結晶構造とトリジマイト結晶構造のうち一方を有するセラミック材料のマトリックスと、(ii) 前記マトリックス全体に分散させた導電相を含み、前記導電相が、少なくとも1種の金属、ケイ化物、窒化物、炭化物、ホウ化物を含むP T C複合材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Be、B、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、及びWのうちの少なくとも一つの酸化物を添加したクリストバライト結晶構造とトリジマイト結晶構造のうちの一方を有するマトリックス材料と、前記マトリックス全体に分散された導電相を含み、前記導電相が、金属、ケイ化物、窒化物、炭化物、及びホウ化物のうちの少なくとも一つを含むPTC材料。

【請求項2】 前記マトリックス材料が、クリストバライト相 $\text{SiO}_2$ 、トリジマイト相 $\text{SiO}_2$ 、クリストバライト相 $\text{AlPO}_4$ 、トリジマイト相 $\text{AlPO}_4$ のうちの少なくとも一つである請求項1に記載のPTC材料。

【請求項3】 前記材料の転移温度が $200^\circ\text{C}$ 以下である請求項1または2に記載のPTC材料。

【請求項4】 前記マトリックスが0.1モル％～20モル％の前記酸化物で添加された請求項1～3のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項5】  $250^\circ\text{C}$ における材料の抵抗率が、 $30^\circ\text{C}$ における材料の抵抗率の少なくとも10倍である請求項1～4のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項6】 材料の室温抵抗率が $1\Omega\text{cm}$ 以下である請求項1～5のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項7】 導電相が、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、CoおよびFeから成るグループから選択された少なくとも1種の元素を含む少なくとも1種のケイ化物である請求項1～6のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項8】 導電相が、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成るグループから選択された少なくとも1種の元素を含む少なくとも1種のケイ化物である請求項1～7のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項9】 転移温度における前記材料の体積膨張が0.2％～1.4％である請求項1～8のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項10】 前記導電相が10～45体積％の量で存在する請求項1～9のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項11】 前記酸化物が $\text{TiO}_2$ であって、 $\text{TiO}_2$ が2～6モル％の量で存在する請求項1～10のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項12】 前記酸化物がタングステン酸塩であって、タングステン酸塩が1～5モル％の量で存在する請求項1～10のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項13】 前記PTC材料の少なくとも1つの表面に形成された複合電極層をさらに含み、前記複合電極層がマトリックス材料と導電成分を含む請求項1～12のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項14】 前記導電成分が30～90体積％の量で存在する請求項13に記載のPTC材料。

【請求項15】 前記導電成分が、Co、Cr、Fe、Mo、Nb、Ni、Pt、Rh、Ti、W、Zrおよびこれらの合金から成るグループから選択された少なくとも1種である請求項13または14に記載のPTC材料。

【請求項16】 前記複合電極の前記マトリックス材料が前記PTC材料の前記マトリックス材料と同じである請求項13～15のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項17】 前記複合電極の厚さが前記PTC材料の厚さの50％以下である請求項13～16のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項18】 前記導電相が酸化された表層を有する請求項1～17のいずれか一項に記載のPTC材料。

【請求項19】 前記酸化表層の厚さが約0.01～約1.0 $\mu\text{m}$ の範囲にある請求項18に記載のPTC材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、事故電流を制御する電流制限部品などで有利に使用されるPTC（「正の抵抗温度係数（positive temperature coefficient of resistance）」）複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 特定の温度範囲においてPTC材料の電気抵抗は、温度の上昇とともに急激に増大する。したがってPTC材料は例えば、回路中の事故電流を制御する電流制限部品として使用される。

【0003】 最もよく知られているPTC材料は、電気特性がそのキュリー点で変化するチタン酸バリウム型のセラミックである。しかし、室温での抵抗率（室温抵抗率）が高いために、このPTC材料を用いると電力損失が大きくなる。そのうえ製造コストも高い。そのため業界では、PTC特性を示す他の物質の探索が始まっている。その結果、ポリマーマトリックスと導電性充填材から作られた複合材料が、チタン酸バリウム型のセラミックが持つPTC特性と同じタイプの特性を示すことが分かった。

【0004】 例えば、絶縁体として機能する結晶性ポリマー（例えばポリエチレン）とこのポリマーマトリックス中に形成された導電経路として機能する導電性粒子（例えば炭素粒子）とから成る特定の割合の混合物は、非常に低い室温（ $30^\circ\text{C}$ ）電気抵抗を示し、絶縁体-導体転移すると導体としてふるまう。具体的には、結晶性ポリマーの熱膨張係数は導電性粒子のそれよりもはるかに大きいので、複合材料が熱せられ結晶性ポリマーが融解すると、結晶性ポリマーは劇的に膨張する。その結果、ポリマー中で導電経路を形成している導電性粒子はポリマーの融点温度で互いに分離され、導電経路は切断され、複合材料の電気抵抗は急激に増大する。すなわ

ち、この複合材料はPTC材料としての挙動（PTC挙動）を示す。

【0005】 しかし、先に挙げたポリマーなどの有機物をPTC複合材料のマトリックスとして使用すると、有機物の耐熱性が一般に低いため、事故電流に起因する高温が長時間続いたときに複合材料がその意図した作用を示すことができないという問題が生じる。従来のポリマー複合材料では、トリップ状態後の材料の抵抗が当初の抵抗に戻らないため、信頼性の高い反復動作ができないという問題もある。したがって、繊細な回路応用においてこれらの複合材料に依存することは難しい。

【0006】 石英、クリストバライトなどのシリカ型マトリックスと導電性粒子から成る複合材料に関する研究も行われている。しかし、チタン酸バリウム型セラミックスと同様にこれらの材料は室温抵抗率が高く、したがって大きな電力損失が生じる。さらに、これらの材料の転移温度（すなわちトリップ点温度）は200℃を超え、そのため、ある種の回路応用での使用には適さない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 以上に述べた従来技術の問題を考慮して、本発明は、低い室温抵抗率、転移温度での大きな抵抗率ジャンプ、200℃未満の転移温度、高い耐熱性、および低い電力損失を有する再使用可能なPTC複合材料を提供することに成功した。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、

(i) Be、B、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、GeおよびWのうちの少なくとも一つの酸化物を添加したクリストバライト結晶構造とトリジマイト結晶構造のうちの一方を有するセラミック材料のマトリックスと、

(ii) 前記マトリックス全体に分散された導電相を含み、前記導電相が、金属、ケイ化物、窒化物、炭化物およびホウ化物のうちの少なくとも一つを含むPTC複合材料が提供される。前記セラミック材料は、クリストバライト相 $\text{SiO}_2$ 、トリジマイト相 $\text{SiO}_2$ 、クリストバライト相 $\text{AlPO}_4$ 、トリジマイト相 $\text{AlPO}_4$ のうちの1つであることが好ましい。

【0009】 先に挙げた材料をマトリックス相に好ましくは0.1モル%~20モル%量添加すると、材料の転移温度（すなわちトリップ点温度）が200℃以下のレベルまで低下し、一方、室温抵抗率は1Ωcm未満に維持される。さらに、材料のトリップ点温度での「抵抗率ジャンプ」（すなわちトリップ点温度での抵抗率の増大）は少なくとも10倍となり、好ましくは少なくとも100倍、より好ましくは少なくとも1000倍、最も好ましくは少なくとも10000倍となる（いくつかのケースでは10<sup>5</sup>倍にもなる）。

【0010】 PTC材料の導電相は一般に、前述の材

料から選択された粒子の形態をとる。好ましい導電材料は、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、CoおよびFeのケイ化物である。これらの材料はPTC材料のサイクル寿命を増大させる。これは、ケイ化物がマトリックス材料と強い化学結合を形成し、したがって複合材料の全体強度を強化するためである。Mo、Ta、W、CrおよびNbのケイ化物は、高温の空気中でも安定であり、したがって複合材料の形成に使用する高温操作中に劣化しにくい（例えば、この複合材料は空気中で脱バインダーすることができる）、最も好ましい。

【0011】 複合材料中の導電相を形成する導電性粒子の平均粒径は5~100μmであることが好ましく、20~60μmであるとより好ましい。平均粒径が5μm未満である場合には、得られる材料の室温抵抗率が高すぎる傾向があり、トリップ点温度での抵抗率ジャンプが小さすぎる傾向がある。しかし、平均粒径が100μmを超える場合には、マトリックス材料と導電相の間の熱膨張のミスマッチに起因する応力が大きくなりすぎるため、複合材料のサイクル寿命が低下する。（複合材料の全体積に対して）10~45体積%の導電相が存在することが好ましく、20~35体積%であるとより好ましい。

【0012】 さらに、空隙は実質上、材料中の絶縁相として作用するので、複合材料の室温抵抗率を下げるためには、PTC複合材料の相対密度が90%以上であることが好ましい。マトリックス中に少量の気泡を残すことにより動作時の熱応力によるクラック生成と進展を防ぐことができるので好ましい。さらに、複合材料のトリップ点温度での材料の膨張が0.2%~1.4%（体積%）であることが好ましい。体積膨張が0.2%未満である場合、複合材料は、トリップ点温度で十分な抵抗率ジャンプを示さない。体積膨張が1.4%を超える場合には、マトリックスと導電相の界面での応力亀裂が複合材料に生じる可能性がある。

【0013】 さらに、複合材料は、複合材料の導電相に含まれる最も融点の低い材料の融点よりも少なくとも20℃低い焼成温度で作出されることが好ましい。こうすることによって、導電相を構成する導電性粒子の位置が焼成操作中も維持される。導電性粒子が融解し集塊化することを許したならば、複合材料を貫通する比較的に高導電率の領域が形成され、したがって複合材料の高温抵抗率が大幅に低下するおそれがある。さらに、融解した導電性粒子がマトリックスから漏れ出す可能性があり、この場合には複合材料中の導電性粒子の体積比の制御が困難になる。

【0014】 本発明の本質および目的をより完全に理解するためには、発明の実施の形態に関する以下の詳細な説明を添付図面とともに参照されたい。

【0015】

【発明の実施の形態】 本発明のPTC複合材料では、クリストバライト結晶構造とトリジマイト結晶構造のうちの一方（好ましくはクリストバライト相 $\text{SiO}_2$ 、トリジマイト相 $\text{SiO}_2$ 、クリストバライト相 $\text{AlPO}_4$ 、トリジマイト相 $\text{AlPO}_4$ のうちの1つ）を有するセラミック材料がマトリックスとして使用される。これらの材料は、材料の結晶構造がある相／構造から他の相／構造に変化するとき特定の温度で劇的な体積膨張を受ける。これらの転移温度は一般に220～250℃の範囲にある。

【0016】 本発明は、前述のマトリックス材料で起こるこの劇的な体積膨張を利用する。具体的には、このマトリックス材料は、前述の導電相材料と組み合わせると比較的低い室温抵抗率を示し、そのため、導電相を通してその中を電流が流れることができる。しかし、過電流状態が生じ、複合材料の内部温度がマトリックスの結晶転移温度まで上昇すると、マトリックス材料は急速に膨張し、導電相によって形成された導電経路を分断する。その結果、複合材料全体の抵抗率が急速に増大し、これによって複合材料はPTC挙動を示すようになる。

【0017】 クリストバライト・マトリックス／導電性粒子複合材料をこの点に関して使用する考えが、日本碍子株式会社の米国特許出願第09/035074号に開示されているが、結晶構造転移が起こる温度がいくつかの回路応用に対しては高すぎる。そのため本発明によれば、このマトリックス材料に、Be、B、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、およびGeのうちの少なくとも一つの酸化物を好ましくは0.1モル％～20モル％量添加する。この添加剤は、クリストバライトの転移温度を130℃～180℃に下げ（無添加のクリストバライト相 $\text{SiO}_2$ および無添加のクリストバライト相 $\text{AlPO}_4$ の相転移温度はそれぞれ約245℃および220℃である）、トリジマイトの転移温度を110℃～150℃に下げる（無添加のトリジマイト相 $\text{SiO}_2$ および無添加のトリジマイト相 $\text{AlPO}_4$ の相転移温度はそれぞれ約180℃および160℃である）効果があり、したがってこの複合材料をより幅広い電子応用に対して適当なものとする。好ましい添加剤は、マトリックス相の結晶構造転移温度を下げるのに最も効果的なTi、Al、BおよびWである。好ましい複合材料は、2～6モル％の $\text{TiO}_2$ を添加したクリストバライト相 $\text{SiO}_2$ 、および1～5モル％のタングステン酸塩（ $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{CsWO}_4$ など）を添加したトリジマイト相 $\text{SiO}_2$ を含む。

【0018】 マトリックス材料に対する添加量が0.1モル％～20モル％であることが好ましい。添加剤の量が0.1モル％より少ない場合、マトリックス材料の転移温度はあまり低下しない。添加量が20モル％を超える場合には、元のマトリックス材料の結晶相を維持す

ることが難しくなる。添加剤は個別に使用することも、または組み合わせて使用することもでき、脱バインダーまたは焼結の間に材料が酸化物に転化する限りにおいて、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、塩化物または硝酸塩の形態で複合材に添加することができる。Wを添加剤として使用するときには、マトリックス材料との反応を保証するため、タングステン酸塩の形態（ $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{CsWO}_4$ など）で添加しなければならない。

【0019】 以上に述べたマトリックス材料はいずれも比較的に高い融点を有し（例えばクリストバライト相 $\text{SiO}_2$ では1730℃）、したがって、従来技術で使用されるポリマーマトリックスに比べ優れた耐熱性を有する。したがって、高電流が複合材料を長時間流れた場合でも、複合材料が使用中に融解または発火する心配はない。前述の好ましい結晶相は原料段階で複合材料に導入することもできるし、または焼成中に複合材料中に生成させることもできる。例えばクリストバライト相 $\text{SiO}_2$ は、石英を高温で仮焼することによって得ることができる。クリストバライトは、クリストバライトを安定化するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の存在下で石英を低温で仮焼することによっても得ることができる。

【0020】 導電相は、絶縁体であるマトリックス原料に導電性粒子を加えることによって複合材料中に生成される。導電性粒子が、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、CoおよびFeのケイ化物を含むことが好ましい。PTC材料の室温抵抗率を $1.0\Omega\text{cm}$ 以下にし、したがってPTC材料の電力損失を抑えるためには、導電性粒子の室温抵抗率が $10^{-3}\Omega\text{cm}$ 以下でなければならない。したがって $10^{-3}\Omega\text{cm}$ を超える室温抵抗率を有する材料を、本発明のPTC材料の導電性粒子として使用してはならない。

【0021】 導電性粒子の平均粒径は5～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、20～60 $\mu\text{m}$ であることより好ましい。複合材料の室温抵抗率を十分に低く維持し、かつトリップ点温度での抵抗率ジャンプを十分に大きく維持するためには、平均粒径が少なくとも5 $\mu\text{m}$ であることが重要である。導電性粒子の平均粒径が100 $\mu\text{m}$ を超える場合には、マトリックスと導電相の間の熱膨張のミスマッチが大きくなるため複合体のサイクル寿命が低減する。したがって、導電性粒子の平均粒径が増大するにつれてPTC効果は高まり室温抵抗率は低下するが、複合材料のサイクル寿命は低減する。

【0022】 複合材料の全体積に対する導電性粒子の体積比を10～45体積％に維持することも重要である。導電性粒子の体積比を10％よりも低くすると、複合材料の室温抵抗率を受入れ可能な程度に低くすることが難しくなる。導電性粒子の体積比を45％よりも高くすると、トリップ点温度で複合材料中の導電相を分断することが難しくなる。このような場合には、ほとんどの

電子応用で一般に必要な少なくとも10倍の抵抗ジャンプを得ることが難しくなる。

【0023】 加える導電性粒子の量は、マトリックス粒子および導電性粒子の平均粒径によって決まる。導電性粒子の平均粒径が0.1~10 $\mu$ mであるときには、導電性粒子の量がPTC複合材料の全体積の25~40体積%であることが好ましく、導電性粒子の平均粒径が5~50 $\mu$ mであるときには20~35%であることが好ましい。

【0024】 ケイ化物を導電性粒子として使用するときには、PTC体の外面にはんだ付け可能な複合電極層を形成することが好ましい。複合電極層は、マトリックス材料および導電成分を含む。複合電極層のマトリックス材料は、複合電極層とその下のPTC体の間の熱膨張のミスマッチを防ぐため、PTC体のマトリックスと同じ材料であることが好ましい。複合電極層の導電成分は、Co、Cr、Fe、Mo、Nb、Ni、Pt、Rh、Ti、W、Zrのうちの1種、あるいは1種または数種のこれらの金属の合金であることが好ましい。

【0025】 導電成分は、複合電極材料の全量の30~90体積%とする。30体積%よりも少なくすると複合電極材料の導電率は不十分となる。マトリックス材料の熱膨張は導電成分のそれよりも大きいため、導電成分の量が増すにつれて複合電極の熱膨張は低下する。複合電極の熱膨張をその下のPTC体の熱膨張に近く維持するため、導電成分が複合電極の90体積%を超えてはならない。膨張性に劣る導電成分の存在のため、複合電極層の熱膨張は常に、その下のPTC体のそれよりも小さい。

【0026】 複合電極の厚さはPTC体の厚さの50%を超えるべきではない。複合電極層の熱膨張係数がPTC体のそれよりも小さいため、電極層が厚すぎると転移温度でのPTC体の膨張が制限され、装置性能に不利な影響が及ぶ。

【0027】 本発明では、PTC複合材料を、導電性粒子に含まれる最も融点の低い材料の融点温度よりも少なくとも20℃低い温度で焼成することによって作り出すことが好ましい。こうすることによって、焼成中の導電性粒子の融解を防ぎ、複合材料体の内部に導電性粒子を維持する。導電性粒子が融解し複合材料の焼結体から漏出することを許せば、意図した導電性粒子とマトリックス材料の比を維持することが困難になる。さらに、焼成中の導電性粒子の融解を許せば、導電性粒子の集塊化を許すことにもなって、マトリックス材料が劇的な体積膨張を受けたときでも分断することができない非常に低抵抗の導電経路が複合材料中に生じる。

【0028】 したがって、単一の材料を導電性粒子に使用するときには、複合材料の焼成を、導電性粒子の融点温度よりも少なくとも20℃低い温度で実施しなければならない。一方、異なる導電性粒子から成る混合物を

使用する場合には、導電性粒子中で使用される融点温度の最も低い材料の融点温度よりも少なくとも20℃低い温度で複合材料を焼成しなければならない。

【0029】 最終的な焼結体の相対密度を少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%にするため、PTC複合材料は十分に高い温度で十分な時間、焼結させなければならない。相対密度が90%よりも小さい場合には、過電流抑制動作が繰り返される条件ではこのPTC複合材料の特性安定性が低下する。これは、それぞれのトリップ動作の後で材料の室温抵抗率が変化する傾向があるためである。高精度の電子回路を設計するときにもやはり、設計者は、繰返しトリップ後にも安定した室温抵抗率を必要とする。一方、5%未満のマトリックス中の気泡はクラック生成や進展を防ぐ効果があるので好ましい。気泡は原料中に有機物粉末などの造孔剤を添加する方法や粒径が0.5~20 $\mu$ mのマトリックス材料を用いることで作ることができる。

【0030】 複合電極層を使用するときには、電極層とその下のPTC体間で良好な結合を達成するため、未焼成のPTC体上に複合電極層を形成し、次いでこの部品を共焼成することが好ましい。好ましくは、電極層成分を従来の他の添加物と混合してスラリー状とし、次いでPTC体の両面に塗布する。次いでこの部品を、先に説明したとおりに焼結させる。複合電極層の粒子形態を保存するため、導電成分の融点は焼結温度よりも高くなければならない。

【0031】 装着のため柔軟性が必要な薄板型PTC構成部品などのある種の応用では、PTC複合材料に柔軟性を与えるために、前述のPTC複合材料のマトリックスの一部として機能するポリマー成分を添加することが望ましい。このような場合、このポリマーを、フェノール、エポキシ、尿素、メラミン、ポリエステル、アルキド、フタル酸ジアリル、シリコーン樹脂（例えばポリメチルシロキサン、ポリフェニルシロキサン）などの熱硬化性樹脂、およびポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアセチルビニル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの熱可塑性樹脂から選択することができる。これらのポリマー材料は、マトリックスを強化しサイクル寿命を増大させるのに役立つ。ポリマーベースのPTC材料とは異なり、本発明の複合材料中で使用するポリマーは融解時に膨張する必要はない。したがって、さまざまなポリマー材料（例えば高耐熱性ポリマー）を選択することができる。

【0032】 このポリマーは、複合材料の全体積に対して5~40体積%加えるべきである。5体積%未満のポリマーに柔軟性を与える効果はなく、40体積%を超えるポリマーは、セラミック・マトリックスの量が減る

につれて複合材料全体の膨張が低減するため抵抗率ジャンプをかなり低下させる。

【0033】 前述のドーパント材料を使用することによって、本発明のPTC複合材料を200℃よりも低い温度で使用することが可能となり、したがって前述のポリマー材料の多くを使用することができるようになる。ドーパント材料を含まないPTC複合材料は、ポリマーの最大許容温度を上回る200℃超のトリップ点温度を示すので、これらのポリマー材料の多くはドーパント材料なしに使用することはできない。

【0034】 前述のポリマー材料の中ではシリコーン・ベースの樹脂が好ましい。シリコーン・ベースの樹脂は分解しても可燃性材料に変化することがなく、マトリックス・セラミック材料と容易に化学結合を形成してPTC複合材料全体の強度を強化するからである。

【0035】 次に、本発明のPTC複合材料を形成する好ましい方法を説明する。

【0036】 所望の結晶構造（例えばクリストバライト相 $\text{SiO}_2$ ）は、マトリックス原料中に予め存在させることもできるし、またはPTC複合材料の焼成中にマトリックス中に生成させることもできる。クリストバライト相 $\text{SiO}_2$ は、石英粉末を高温で仮焼するか、あるいはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の存在下で石英粉末を仮焼して、石英粉末をクリストバライトに転化させることによって形成される。この場合には、得られたクリストバライト相 $\text{SiO}_2$ を湿式ボット・ミル中で粉砕して、5 $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有するクリストバライト $\text{SiO}_2$ 粉末を得る。マトリックスの出発材料として石英を使用する場合には、石英粉末を湿式ボット・ミル中で粉砕して、0.5～2 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有する石英粉末を得る。

【0037】 原料は、混合物を得るため、原料の流動特性に応じて湿式または乾式のボール・ミル中で混合することができる。石英を出発材料として使用する場合には、次いで、アルカリ金属またはアルカリ土類金属をこの混合物に添加して、焼成段階中に石英がクリストバライト相 $\text{SiO}_2$ に転化されるようにする。これらの材料は焼成中の焼結助剤としても機能する。

【0038】 次いで、得られた混合物をプレス成形して初期成形材料を得る。焼成段階において加圧無し焼結を使用する場合には、次いで、混合物を冷間静水圧圧縮にかける。

【0039】 次に成形体を焼結させる。単にプレス成形しただけの成形体は、非酸化的雰囲気中で1100～1500℃、1～5時間の熱間静水圧プレス成形にかけることが好ましい。静水圧プレス成形した成形体は、非酸化的雰囲気中1200～1800℃で1～5時間、常圧焼結させることが好ましい。PTC材料の形成に使用する方法の他の詳細は、米国の同時係属出願第09/035074号に出ている。

【0040】 先に論じた焼結プロセスで使用する非酸化的雰囲気は、主に導電性粒子の酸化を防ぐよう設計されたものであるが、導電性粒子のわずかな酸化によってPTC効果がさらに強化されることが分かった。具体的には、ケイ化物導電性粒子を使用するときには、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、Arなどの還元性ガスを使用し、焼結中に還元性ガス中の酸素分圧を調整することが好ましい。これによって、複合体のPTC効果の強化に有効な薄い酸化層を導電性粒子の周囲に形成させることができる。

【0041】 完全に解明されたわけではないが、導電性粒子同士は絶縁マトリックスによって押し付けられるため、この薄い酸化層は室温での導電性粒子の導電率に影響しないと考えられる。しかし、マトリックスの転移温度で、この薄い酸化層が複合体を貫通する導電リンクの分断を助けることは明白である。

【0042】 公知の任意の方法を、焼結ガスの酸素分圧の制御に使用することができる。一例を挙げると、（所定の温度に保った）水浴中で還元性ガスを所定の時間、バブリングする方法がある。酸素分圧は、-77℃～20℃の露点に維持することが好ましい。

【0043】 薄い酸化層の厚さは少なくとも0.01 $\mu\text{m}$ なければならず、かつ1.0 $\mu\text{m}$ を超えてはならない。この層が0.01 $\mu\text{m}$ 未満のときにはPTC効果の実質的な強化は見られない。この層が1.0 $\mu\text{m}$ よりも厚い場合には、室温抵抗率が受け入れ可能なレベルよりも大きくなる。

【0044】

【実施例】（実施例1）さまざまな導電材料を使用して、結果として得られるPTC体中に導電相を形成させた。それぞれの材料の平均粒径を表1に示す。表1に示した平均粒径に基づく導電性粒子の選別には空気分級機を使用した。石英粉末（平均粒径4ミクロン）を、0.5モル%のアルミナ粉末（平均粒径2ミクロン）および0.4モル%の $\text{NaHCO}_3$ とともにボール・ミルにかけ、得られた混合物を1450℃で8時間仮焼して、アルミナ添加クリストバライト相 $\text{SiO}_2$ を形成させた。次いでこの材料をボール・ミルにかけて平均粒径を1.1ミクロンとし、表1に示した導電性粒子、有機結合剤および蒸留水と混合した。次いでこの混合物を真空混練してクレーを形成し、次いでこのクレーを真空押出成形してグリーン・シートを形成した。次いでこのグリーン・シート体を、1400℃の非酸化的雰囲気（水素）中で4時間焼結させた。

【0045】 次いで、それぞれの焼結体を加工して、電極を形成した5×30mmの四角柱とし、DC4プローブ法を使用して室温抵抗率および高温抵抗率を試験した。結果を表1に示す。

【0046】 さらに、それぞれの試験サンプルをトリップ状態に繰り返し置き、それぞれのトリップ状態の後に室温抵抗率が回復するかどうかを判定し、それぞれの



サンプルのサイクル寿命を試験した。サイクル試験は、サンプルを30℃と250℃の間の熱サイクルにかけることによって実施し、室温抵抗率の増大が200%を超えるまで繰り返した。結果を表1に示す。

【0047】 クリソバライト相  $\text{AlPO}_4$  を使用したこれらの実施例では適当な前駆材料を1220℃で5

時間仮焼し、トリジマイト相  $\text{SiO}_2$  の場合には適当な前駆材料を1400℃で8時間仮焼した。実施例1-1～1-3では32体積%の導電性粉末を添加し、残りの実施例では28体積%の導電性粉末を添加した。

【0048】

【表1】

	複合 PTC 材料の構成			抵抗率、 $\Omega \text{ cm}$		サイクル数
	導電材料	導電性粒子の平均粒径	マトリックス材料	30℃	250℃	
1-1	$\text{MoSi}_2$	1 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	62.5	8.03E+01	>1000
1-2	$\text{MoSi}_2$	5 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.82	2.49E+02	>1000
1-3	$\text{MoSi}_2$	10 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.78	7.70E+02	>1000
1-4	$\text{MoSi}_2$	15 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.046	4.27E+02	>1000
1-5	$\text{MoSi}_2$	20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.021	3.06E+04	>1000
1-6	$\text{MoSi}_2$	30 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.012	9.52E+04	>1000
1-7	$\text{MoSi}_2$	40 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.012	9.52E+04	>100
1-8	$\text{MoSi}_2$	50 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.009	1.15E+06	>10
1-9	$\text{MoSi}_2$	60 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.009	3.21E+06	1
1-10	$\text{TaSi}_2$	20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Tr)	0.015	2.46E+02	>1000
1-11	$\text{TaSi}_2$	20 $\mu\text{m}$	$\text{AlPO}_4$ (Cr)	0.018	1.56E+04	>1000
1-12	金属 Mo	20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	0.016	4.86E+05	>10
注： $\text{SiO}_2$ (Cr)： クリソバライト相 $\text{SiO}_2$ $\text{SiO}_2$ (Tr)： トリジマイト相 $\text{SiO}_2$ $\text{AlPO}_4$ (Cr)： クリソバライト相 $\text{AlPO}_4$						

【0049】 表1の実施例1-1および1-2は、少なくとも5 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有する導電性粒子を使用することが重要であることを示している。導電性粒子の平均粒径が1 $\mu\text{m}$ である実施例1-1の場合、室温抵抗率は62.5 $\Omega \text{ cm}$ であった。一方、導電性粒子の平均粒径が5 $\mu\text{m}$ である実施例1-2の場合には室温抵抗率が0.82 $\Omega \text{ cm}$ であった。

【0050】 実施例1-8および1-9は、導電性粒子の平均粒径が50 $\mu\text{m}$ を超える場合、サイクル寿命が10超から1に低下することを示している。そうなる理由は、大きな導電性粒子ではマトリックスと導電性粒子

の界面で大きな応力が生じるためである。

【0051】 実施例1-5～1-7は、導電性粒子の平均粒径が20～40 $\mu\text{m}$ であるときに極めて低い室温抵抗率が実現され、材料のトリップ点温度（すなわちマトリックスの結晶構造転移／変態温度）で10<sup>7</sup>倍の抵抗率ジャンプが呈示されることを示している。

【0052】（実施例2）表2に示す量の  $\text{TiO}_2$  を添加剤として使用して実施例1を繰り返す、 $\text{TiO}_2$  添加クリソバライト相  $\text{SiO}_2$  粉末を形成した。

【0053】

【表2】

	TiO <sub>2</sub> 含量 (モル%)	$\alpha \rightarrow \beta$ 転移温度
2-1	0	240°C
2-2	1	212°C
2-3	2	178°C
2-4	3	157°C
2-5	4	142°C
2-6	5	131°C
2-7	6	124°C
2-8	7	—

【0054】 実施例2-3～2-7は、クリストバライト相SiO<sub>2</sub>の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移温度を下げるのに2～6モル%のTiO<sub>2</sub>が有効であることを示している。実施例2-8は、7モル%を超えるTiO<sub>2</sub>がマトリックスの一部を、PTC挙動を弱めるルチルに転化させることを示している。

【0055】 (実施例3) 次の実施例3-1～3-8は、先に説明した方法でマトリックスに添加剤を添加する効果を示す。

【0056】 表3の実施例3-1～3-6に示す添加

剤を添加して実施例1-5を繰り返した。実施例3-7および3-8も実施例1-5と同様であるが、マトリックス材料としてトリジマイト相SiO<sub>2</sub>およびクリストバライト相AlPO<sub>4</sub>を使用した点が異なる。実施例3-1～3-8では、マトリックスの結晶構造を安定させ、かつ焼結を促進させるためにNaおよびKを添加した。

【0057】

【表3】

	複合 PTC 材料の構成			焼結助剤	抵抗率、 $\Omega \text{ cm}$		転移温度
					30℃	250℃	
3-1	MoSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub> (Cr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.05 モル%	NaHCO <sub>3</sub> -0.4 モル%	0.92	8.76E+05	240℃
3-2	MoSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub> (Cr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1 モル%	NaHCO <sub>3</sub> -0.4 モル%	0.61	1.30E+05	190℃
3-3	MoSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub> (Cr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5 モル%	NaHCO <sub>3</sub> -0.4 モル%	0.021	3.06E+04	170℃
3-4	MoSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub> (Cr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 モル%	NaHCO <sub>3</sub> -0.4 モル%	0.016	1.84E+02	150℃
3-5	MoSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub> (Cr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25 モル%	NaHCO <sub>3</sub> -0.4 モル%	0.009	1.50E+02	—
3-6	MoSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub> (Cr)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5 モル%	NaHCO <sub>3</sub> -0.4 モル%	0.021	3.06E+04	180℃
3-7	MoSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub> (Tr)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 モル%	KHCO <sub>3</sub> -0.4 モル%	0.031	1.67E+02	140℃
3-8	MoSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	AlPO <sub>4</sub> (Cr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 モル%	NaHCO <sub>3</sub> -0.4 モル%	0.084	2.31E+02	150℃
注： SiO <sub>2</sub> (Cr)： クリスタバライト相 SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> (Tr)： トリジマイト相 SiO <sub>2</sub> AlPO <sub>4</sub> (Cr)： クリスタバライト相 AlPO <sub>4</sub>							

【0058】 実施例3-1および3-2は、少なくとも0.1モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加剤としてマトリックス材料に添加した場合に、PTC複合材料の転移温度を大幅に低下させることができることを示している。一方、実施例3-4および3-5は、20モル%を超えるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をドーパントとしてマトリックス材料に添加した場合、得られる複合材料が有効なPTC挙動を一切示さな

いことを示している。これは、大量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がマトリックスを、PTC挙動を示さないムライトに転化させるためである。

【0059】(実施例4) 実施例4-1～4-12は、実施例1～3のサンプルと同様のPTC複合材料サンプルであるが、マトリックスの一部を形成するポリマー材料が添加されている点が異なる。それぞれの実施例では

27体積%の $\text{NbSi}_2$ を添加した。

【0060】 表4の結果は、マトリックスに少なくとも5体積%のポリマーを添加すると複合材料の全体密度が増大し、したがって室温抵抗率が低下することを示している。より高密度の材料は高いタフネスを有するので密度の増大はまた、複合材料のサイクル寿命を改善する。マトリックスにポリマー材料を添加するとマトリックス中のセラミック材料の量が減るので、ポリマー材料の存在は抵抗率ジャンプを小さくする。したがって、4

0体積%を超えてポリマー材料を添加すべきではない。

【0061】 表4の結果はまた、エポキシ樹脂などの熱安定性が不十分なポリマーは不十分なサイクル寿命を示し、したがって避けるべきであることを示している。最も好ましいポリマー材料は、高い耐熱性を示しマトリックスのセラミック材料とよく結合するシリコーン樹脂である。

【0062】

【表4】

	複合 PTC 材料の構成			高分子材料	抵抗率、 $\Omega \text{ cm}$		転移温度	外周加熱によるサイクル寿命数
	導電材料	マトリックス材料	$\text{SiO}_2$ に相するドーパント		30℃	250℃		
4-1	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 モル%	エポキシ樹脂-10 体積%	0.44	$8.76\text{E}+02$	150℃	<10 サイクル
4-2	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリメチルシロキサン-2 体積%	52.4	$1.30\text{E}+07$	190℃	<3 サイクル
4-3	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリメチルシロキサン-5 体積%	5.81	$5.86\text{E}+06$	190℃	>10 サイクル
4-4	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリメチルシロキサン-10 体積%	0.86	$1.84\text{E}+05$	190℃	>50 サイクル
4-5	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリメチルシロキサン-20 体積%	0.42	$1.50\text{E}+03$	190℃	>500
4-6	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリメチルシロキサン-30 体積%	0.081	$3.08\text{E}+02$	190℃	>500
4-7	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Tr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリメチルシロキサン-40 体積%	0.038	$1.67\text{E}+01$	190℃	>500
4-8	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリメチルシロキサン-60 体積%	0.055	$2.31\text{E}+01$	190℃	>500
4-9	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリイミド-20 体積%	0.055	$1.61\text{E}+03$	190℃	>50
4-10	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリブチレンテフタレート-20 体積%	0.133	$8.32\text{E}+04$	190℃	>50
4-11	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.5 モル%	ポリフエニレンスルフィド-20 体積%	0.085	$6.35\text{E}+03$	190℃	>50
4-12	NbSi <sub>2</sub> -20 $\mu\text{m}$	$\text{AlPO}_4$ (Cr)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 モル%	ポリアミドイミド-20 体積%	0.055	$2.31\text{E}+01$	150℃	>500

注:  $\text{SiO}_2$ (Cr): クリストバライト相  $\text{SiO}_2$   
 $\text{SiO}_2$ (Tr): トリジマイト相  $\text{SiO}_2$   
 $\text{AlPO}_4$ (Cr): クリストバライト相  $\text{AlPO}_4$   
 ポリメチルシロキサン: シリコーン樹脂

【0063】(実施例5) 実施例5-1～5-6は、実施例1～4のサンプルと同様のPTC複合材料サンプルであるが、導電性粒子として $\text{MoSi}_2$  (粒径=35  $\mu\text{m}$ )、マトリックスとしてクリストバライト型 $\text{SiO}_2$ を使用している。さらにこれらのサンプルは、酸素分圧を調整した焼結ガスを使用して調製したものである。表

5中の「酸素分圧」条件は、焼結ガスをバブリングした水の温度および焼結ガスに水蒸気を付加した時間を反映する。

【0064】

【表5】

	酸素分圧	SiO <sub>2</sub> 層の厚さ	抵抗率、 $\Omega$ cm	
			30℃	250℃
5-1	—	0	0.025	1.7
5-2	25℃-30 分	0.03	0.016	4.2
5-3	25℃-60 分	0.07	0.027	14.6
5-4	25℃-120 分	0.18	0.23	6058
5-5	25℃-240 分	0.25	1.55	>10 M
5-6	40℃-240 分	2.2	3510	>10 M

【0065】 これらの結果は、導電性粒子表面の薄い酸化層が PTC 体の PTC 効果を強化することを示している。実施例 5-6 は、酸化層の厚さが 1.0  $\mu$ m を超えると室温抵抗率が容認できないほどに高くなることを示す。

【0066】 特定の好ましい実施形態および添付図面に関して本発明を説明してきたが、当業者なら、本発明

がこの好ましい実施形態に限定されるものではないこと、および請求項に定義した本発明の範囲から逸脱することなくこの実施形態にさまざまな修正等を実施できることを理解できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に基づく実施例 1-5 の PTC 材料の電気抵抗の温度依存性を示すグラフである。

【図 1】

